

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316537

(P2001-316537A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	2 H 0 5 0
C 0 8 J 5/00	C E R	C 0 8 J 5/00	4 F 0 7 1
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	4 J 0 0 2
3/24		3/24	5 G 3 1 5
3/38		3/38	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-261974(P2000-261974)

(22) 出願日 平成12年 8 月30日 (2000. 8. 30)

(31) 優先権主張番号 特願平11-242821

(32) 優先日 平成11年 8 月30日 (1999. 8. 30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-54497(P2000-54497)

(32) 優先日 平成12年 2 月29日 (2000. 2. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000250384

理研ビニル工業株式会社

東京都中央区日本橋本町 3 丁目11番 5 号

(72) 発明者 小林 和彦

神奈川県横浜市磯子区杉田 3 - 26 - 7

(72) 発明者 大久保 謙

神奈川県川崎市多摩区長沢 3 - 8 - 5 - 505

(72) 発明者 岸本 進一

東京都大田区東糞谷 1 - 9 - 9

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物とそれを用いた成形部品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 環境問題に対応した難燃性樹脂組成物、それを用いた配線材、その他の成形物品の提供。

【解決手段】 (a) ビニル芳香族化合物と共役ジエンブロック共重合体、(b) 軟化剤、(c) エチレン・ α -オレフィン共重合体、(d 1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種、(e) ポリプロピレン樹脂、(f) 変性ポリエチレン樹脂、(p) アクリルゴムからなる熱可塑性樹脂成分(A)に対して、(g) 有機パーオキシド、(h) 架橋助剤、並びに金属水和物(B)を所定の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、その所定量がシランカップリング剤で前処理された金属水和物である、前記組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなる難燃性樹脂組成物。

リプロピレン樹脂0～50重量%、(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%並びに(p)アクリルゴム0～45重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g)有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h)(メタ)アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i)前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が50重量部以上；

(ii)前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分

(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 (a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～55重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～40重量%、(c)エチレン・ α -オレフィン共重合体0～80重量%、(d1)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種5～80重量%、(e)示差走査熱量計により測定されるポリプロピレン成分の融点(Tm)が163℃以下であり、かつ結晶融解熱量(ΔH_m)が55J/g以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分とするポリプロピレン樹脂0～85重量%、(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%、並びに

(p)アクリルゴム0～45重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g)有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h)(メタ)アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i)前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が50重量部以上；

(ii)前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分

(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 (a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～30重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～20重量%、(c)エチレン・ α -オレフィン共重合体0～20重量%、(d1)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種35～80重量%、(e)示差走査熱量計により測定されるポリプロピレン成分の融点

(Tm)が163℃以下であり、かつ結晶融解熱量(ΔH_m)が55J/g以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分とするポリプロピレン樹脂0～35重量%、(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%、並びに

(p)アクリルゴム0～45重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g)有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h)(メタ)アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i)前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が50重量部以上；

(ii)前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項7】 (a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～40重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～40重量%、(c)エチレン・ α -オレフィン共重合体0～80重量%、(d2)エチレン・プロピレン共重合体ゴム5～50重量%、(e)示差走査熱量計により測定されるポリプロピレン成分の融点(Tm)が163℃以下であり、かつ結晶融解熱量(ΔH_m)が55J/g以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分とするポリプロピレン樹脂0～85重量%、並びに(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%からな

られる水添ブロック共重合体、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤、(c) エチレン・ α -オレフィン共重合体、(d 1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- (メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種および/または(d 2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム、(e) ポリプロピレン樹脂、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂、(p) アクリルゴム、(g) 有機パーオキサイド、(h) (メタ) アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤、並びに金属水和物(B)を同時に、前記樹脂成分(a)～(f)の熔融温度以上で加熱・混練し、架橋処理することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項18】 請求項1～14のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物において、第一工程として(a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤、(c) エチレン・ α -オレフィン共重合体、(d 1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- (メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種および/または(d 2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム、(e) ポリプロピレン樹脂、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂並びに(p) アクリルゴムを加熱・混練して熱可塑性樹脂成分(A)を得た後に、第二工程でこの樹脂成分(A)と(g) 有機パーオキサイド、(h) (メタ) アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤、並びに金属水和物(B)を、前記熱可塑性樹脂成分(A)の熔融温度以上で加熱・混練し、架橋処理することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加工時において架橋設備を必要とせずに、機械特性と柔軟性、耐熱性に優れ、しかも難燃性に優れた難燃性樹脂組成物と該組成物を被覆材とする配線材、光ファイバコードその他の成形部品に関するものである。より詳しくは、本発明は、電気・電子機器の内部ないしは外部配線に使用される絶縁電線、電気ケーブル、電気コードや光ファイバ心線、光ファイバコードなどの被覆材として、または電源コード等のモールド材料、チューブ、シートとして好適な難燃性樹脂組成物およびそれを用いた配線材その他の成形部品に関し、加工後に架橋設備等の特殊な設備を必要とせずに耐熱性、柔軟性、耐外傷性に優れた難燃性樹脂組成物であり、特に、埋立、燃焼などの廃棄時において、重

金属化合物の溶出や、多量の煙、有害ガスの発生がなく、かつ、使用後のリサイクル処理に適し、環境問題に対応した難燃性樹脂組成物およびそれを用いた配線材その他の成形部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気・電子機器の内部および外部配線に使用される絶縁電線・ケーブル・コードや光ファイバ心線、光ファイバコードなどには、難燃性、耐熱性、機械特性(例えば、引張特性、耐摩耗性)など種々の特性が要求されている。このため、これらの配線材に使用される被覆材料としては、ポリ塩化ビニル(PVC)コンパウンドや、分子中に臭素原子や塩素原子を含有するハロゲン系難燃剤を配合したポリオレフィンコンパウンドが主として使用されていた。しかし、これらを適切な処理をせずに廃棄し、埋立てた場合には、被覆材料に配合されている可塑剤や重金属安定剤が溶出したり、また燃焼した場合には、被覆材料に含まれるハロゲン化合物から有害ガスが発生することがあり、近年、この問題が議論されている。このため、環境に影響をおよぼすことが懸念されている有害な可塑剤や重金属の溶出や、ハロゲン系ガスなどの発生の恐れがないノンハロゲン難燃材料で被覆した配線材の検討が行われている。ノンハロゲン難燃材料は、ハロゲンを含有しない難燃剤を樹脂に配合することで難燃性を発現させており、例えばエチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体などのエチレン系共重合体に、難燃剤として水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの金属水和物を多量に配合した材料が配線材に使用されている。

【0003】電気・電子機器の配線材に求められる難燃性、耐熱性、機械特性(例えば引張特性、耐摩耗性)などの規格は、UL、JISなどで規定されている。特に、難燃性に関しては、要求水準(その用途)などに応じてその試験方法が変わってくる。したがって実際は、少なくとも要求水準に応じた難燃性を有すればよい。例えば、UL1581(電線、ケーブルおよびフレキシブルコードのための関連規格(Reference Standard for Electrical Wires, Cables and Flexible Cords))に規定される垂直燃焼試験(Vertical Flame Test)(VW-1)や、JIS C 3005(ゴム・プラスチック絶縁電線試験方法)に規定される水平試験や傾斜試験に合格する難燃性などがそれぞれ挙げられる。この中で、これまで、ノンハロゲン難燃材料に、VW-1や傾斜試験に合格するような高度の難燃性を付与する場合、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体などの

とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～55重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～40重量%、(c)エチレン・ α -オレフィン共重合体0～80重量%、(d1)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、またはエチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種5～80重量%、(e)ポリプロピレン樹脂0～50重量%、(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%、並びに(p)アクリルゴム0～45重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g)有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h)（メタ）アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i)前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が50重量部以上；

(ii)前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分

(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【0009】(2)(a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～30重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～20重量%、(c)エチレン・ α -オレフィン共重合体0～20重量%、(d1)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、またはエチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種35～80重量%、(e)ポリプロピレン樹脂0～35重量%、(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%、並びに(p)アクリルゴム0～45重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g)有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h)（メタ）アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i)前記金属水和物(B)が50重量部以上100重

量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が50重量部以上；

(ii)前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分

(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【0010】(3)(a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～40重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～40重量%、(c)エチレン・ α -オレフィン共重合体0～80重量%、(d2)エチレン・プロピレン共重合体ゴム5～50重量%、(e)ポリプロピレン樹脂0～50重量%、並びに(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g)有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h)（メタ）アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i)前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が25重量部以上；

(ii)前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも1/4量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【0011】(4)(a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～55重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～40重量%、(c)エチレン・ α -オレフィン共重合体0～80重量%、(d1)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、またはエチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種5～80重量%、(d2)エチレン・プロピレン共重合体ゴム5～50重量%、(e)ポリプロピレン樹脂0～50重量%、(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹

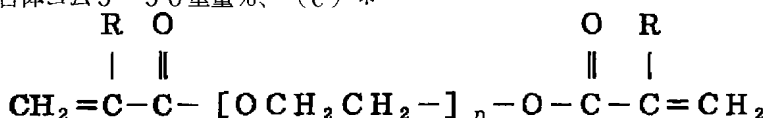
(h) (メタ) アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物

(B) 50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i) 前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が25重量部以上；

(ii) 前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも1/4量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分(A)の溶融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【0015】(8) (a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～55重量%、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤0～40重量%、(c) エチレン・ α -オレフィン共重合体0～80重量%、(d1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- (メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種5～80重量%、(d2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム5～50重量%、(e) *



【0017】(ここで、RはHまたはCH₃であり、nは1～9の整数である。)で表される(メタ)アクリレート系架橋助剤であることを特徴とする(1)～(8)項のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

(10) 前記金属水和物(B)が水酸化マグネシウムであることを特徴とする(1)～(9)項のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

(11) シランカップリング剤が、末端にビニル基および／またはエポキシ基を有するシラン化合物であることを特徴とする(1)～(10)項のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

(12) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- (メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種(d1)が、酢酸ビニル成分含有量25重量%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体であることを特徴とする

(1)、(2)、(4)、(5)、(6)又は(8)項に記載の難燃性樹脂組成物。

(13) 熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、メラミンシアヌレートに3～70重量部含有するこ

* 示差走査熱量計により測定されるポリプロピレン成分の融点(T_m)が163℃以下であり、かつ結晶融解熱量(ΔH_m)が55 J/g以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分とするポリプロピレン樹脂0～85重量%、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%並びに(p) アクリルゴム0～45重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g) 有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h) (メタ) アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i) 前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が50重量部以上；

(ii) 前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分(A)の溶融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

(9) 前記架橋助剤(h)が、一般式

【0016】

【化2】

とを特徴とする(1)～(12)項のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

【0018】(14) 熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛およびヒドロキシスズ酸亜鉛から選ばれる少なくとも1種を0.5～20重量部含有することを特徴とする(1)～(13)項のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

(15) (1)～(14)項のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物を導体、または光ファイバ素線または／および光ファイバ心線の外側に被覆層として有することを特徴とする成形物品。

(16) (1)～(14)項のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形部品。

【0019】(17) (1)～(14)項のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物において、(a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添

【0024】(水添)ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-第3ブチルスチレンなどのうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。共役ジエン化合物をその構成成分の主体とする重合体ブロックBにおけるマイクロ構造は任意に選ぶことができる。例えばポリブタジエンブロックにおいては、1, 2-マイクロ構造が20~50%、特に25~45%であるものが好ましく、ブタジエンに基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。ポリイソプレンブロックにおいては、該イソプレン化合物の70~100重量%が1, 4-マイクロ構造を有し、かつ該イソプレン化合物に基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。上記構造を有する本発明に用いる(水添)ブロック共重合体の重量平均分子量は好ましくは5,000~1,500,000、より好ましくは10,000~550,000、さらに好ましくは100,000~550,000、特に好ましくは100,000~400,000の範囲である。分子量分布(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn))は好ましくは10以下、更に好ましくは5以下、より好ましくは2以下である。(水添)ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

【0025】これらの(水添)ブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラ型触媒を用い、不活性溶媒中にてブロック重合させて得ることができる。また、例えば、上記方法により得られたブロック共重合体に、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下にて水素添加することにより水添ブロック共重合体を得られる。上記(水添)ブロック共重合体の具体例としては、SBS(スチレン・ブタジエンブロックコポリマー)、SIS(スチレン・イソプレンブロックコポリマー)、SEBS(水素化SBS)、SEPS(水素化SIS)等を挙げることができる。本発明において、特に好ましい(水添)ブロック共重合体は、スチレンをその構成成分の主体とする重合体ブロックAと、イソプレンをその構成成分の主体としかつイソプレンの70~100重量%が1, 4-マイクロ構造を有し、かつ該イソプレンに基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたところの重合体ブロックBとからなる重量平均分子量が50,000~550,000の水添

ブロック共重合体である。更に好ましくは、イソプレンの90~100重量%が1, 4-マイクロ構造を有する上記水添ブロック共重合体である。この(a)成分の使用量は熱可塑性樹脂成分(A)中、3~55重量%である。この(a)成分が3重量%より少ないと、強度、伸びが大きく低下するだけでなく、(b)成分のブリードが生じたり、加熱変形特性が大きく低下したり、耐熱特性も低下する。また55重量%より多い場合、押し出し成形性が著しく低下するだけでなく、難燃性、ヒートショック性等も著しく低下する。(d2)成分のエチレン-プロピレン共重合体ゴムを使用する場合には、成分(a)の配合量は熱可塑性樹脂成分(A)中3~40重量%である。エチレン-プロピレン共重合体ゴムを使用する際、押出負荷を低減させるために加えられる非芳香族系ゴム用軟化剤のブリードを抑制する目的で、(a)成分は熱可塑性樹脂成分(A)中、3重量%以上とする。配線材において高度な難燃性である垂直難燃性を保持しつつ、強度、加熱変形特性や押し出し特性等を保持するためには、成分(a)の範囲は樹脂成分(A)中3~30重量%であることが好ましい。

【0026】(b)成分 非芳香族系ゴム用軟化剤
本発明の成分(b)としては、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を用いることができる。ゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合わせた混合物であって、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものをパラフィン系とよび、ナフテン環炭素数が30~40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。本発明の成分(b)として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は上記区分でパラフィン系およびナフテン系のものである。芳香族系の軟化剤は、その使用により成分(a)が可溶となり、架橋反応を阻害し、得られる組成物の物性の向上が図れないので好ましくない。成分(b)としては、パラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが特に好ましい。これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8℃における動的粘度が20~500cSt、流動点が-10~-15℃、引火点(COC)が170~300℃を示すものが好ましい。成分(b)の配合量は、熱可塑性樹脂成分(A)中0~40重量%である。これが40重量%より多いと、力学的強度が大きく低下するだけでなく、難燃性や加熱変形性も大きく低下する。(d2)成分のエチレン-プロピレン共重合体ゴムを使用する場合には、押出性が著しく低下するため、この場合は押出性を向上させるために(b)成分は好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上とする。エチレン-プロピレン共重合体ゴムが加えられた系においても、ポリプロピレンの配合量が多い場合には、ポリプロピレンは混練り架橋時において架橋に

とされる材料、電線においては非常に有用である。また密度0.900以上、さらに好ましくは0.910以上のシングルサイト触媒の存在下に合成されたエチレン・ α -オレフィン共重合体を大量に導入すると、高い耐油特性が得られる。配線材において高度な難燃性である垂直難燃性を保持するためには、(c)成分の範囲は樹脂成分(A)中、0~20重量%であることが好ましい。

【0031】(d1)成分 エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種

本発明の(d1)成分としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体(例えばエチレン-アクリル酸ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体など)の少なくとも1種が用いられる。このうちさらに難燃性を向上させるためにはエチレン-酢酸ビニル共重合体を使用するのが好ましい。さらに難燃性を向上させるためには、エチレン以外の共重成分の含有量が23重量%以上であることが好ましく、より好ましくは25重量%以上、さらに好ましくは28重量%以上である。例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体の場合、酢酸ビニル(VA)成分含有量が23重量%以上であるものが好ましい。またMFRは流動性の面から0.3以上、強度保持の面から30以下が好ましい。(d1)成分の配合量は熱可塑性樹脂成分(A)中、5~80重量%であり、好ましくは15~65重量%である。(d1)成分の配合量が5重量%より少ないと、難燃性が低下する。配線材における垂直難燃性を確保するためには、(d1)成分の配合量を熱可塑性樹脂成分(A)中35重量%以上とする。またこれが80重量%より多い場合、加熱変形特性や耐熱特性、押し出し特性が著しく低下する。

【0032】(d2)成分 エチレン-プロピレン共重合体ゴム

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物中のベース樹脂に使用されるエチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPM)はエチレンとプロピレンのゴム状共重合体である。ここでエチレン-プロピレン共重合体ゴムとはエチレン成分含量が通常40~75重量%程度のものをいう。エチレン、プロピレン以外の第三成分として不飽和基を有する繰返し単位を重合体にもたせたエチレン-プロピレンターポリマー(EPTM)もあるが本発明においては二重結合をもたないEPMを用いる必要がある。EPTMを用いた場合は、本発明の目的である優れた柔軟性と伸びが損なわれるためである。EPMは単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。エチレン-プロピレン共重合体ゴム中のエチレン成分含量は85~40重量%が適当である。好ましくは80~45重量%

であり、さらに好ましくは75~50重量%である。エチレン成分含量が少なすぎると、得られる樹脂組成物の柔軟性が不足し、多すぎる場合には機械的強度が低下する。エチレン-プロピレン共重合体ゴムのムーニー粘度、 M_{1+1} (100℃)は好ましくは10~120、より好ましくは40~100である。ムーニー粘度が10未満の場合は、得られるエラストマー組成物のゴム弾性が劣ることがある。また120を越えたものを用いると成形加工性が悪くなることがあり、特に成形品の外観が悪化する。用いられるエチレン-プロピレン共重合体ゴムの重量平均分子量は50,000~1,000,000が好ましく、さらには70,000~500,000の範囲が好ましい。重量平均分子量が50,000未満の場合は、得られる組成物はゴム弾性が劣ることがある。また、重量平均分子量が1,000,000を越えるものを用いると成形加工性が悪くなり特に成形品の外観が悪化することがある。エチレン-プロピレン共重合体ゴムの配合量は熱可塑性樹脂成分(A)中、5~50重量%であり、好ましくは15~40重量%である。

(d2)成分が5重量%より少ないと、伸び、柔軟性、フィラー受容性が低下する。またこれが多すぎると力学的強度の低下を招く。本発明の難燃性樹脂組成物においては(d1)成分および/または(d2)成分の少なくとも1種が用いられ、それぞれ単独で使用してもよいし、両者を混合して使用してもよい。混合して使用する場合は、熱可塑性樹脂成分(A)中、(d1)成分は5~80重量%、(d2)成分は5~50重量%とするのが好ましい。

【0033】(e)成分 ポリプロピレン樹脂

本発明に用いることのできるポリプロピレン樹脂としては、ホモポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体や、プロピレンと他の少量の α -オレフィン(例えば1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等)との共重合体(アタクチックポリプロピレン)が挙げられる。ここでエチレン-プロピレンランダム共重合体はエチレン成分含量が1~4重量%程度のものをいい、エチレン-プロピレンブロック共重合体はエチレン成分含量が5~20重量%程度のものをいう。

【0034】本発明の(e)成分のポリプロピレン樹脂は、示差走査熱量計により測定された融点(T_m)が163℃以下であり、かつ結晶融解熱量(ΔH_m)が55 J/g以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分として含有してもよい。ここで「主成分とする」とは好ましくは(e)成分の50重量%以上含有することをいう。ここで、図1を参照して、本発明における融点(T_m)および結晶融解熱量(ΔH_m)の測定方法について説明する。本発明においてアタクチックポリプロピレン重合体の示差走査熱量計(以下、DSCと略す)測定は、通常の条件に従い、昇温速度10℃/分、窒素

ない場合には0～50重量%を用いることができる。この(e)成分を30重量%以上加えることにより柔軟性は乏しくなるものの、(a)成分や(b)成分を極端に減少させても押し出し加工性を保つことが可能となり、

(c)成分を多く加えることにより、加工性に優れ、耐油性、高強度、高耐摩耗性の材料、電線を得ることが可能となる。この場合においても、アタクチックポリプロピレンを使用する際には、熱可塑性樹脂成分

(A)中、0～85重量%であり、好ましくは5～80重量%、さらに好ましくは5～50重量%の範囲で使用することができる。なお、(e)成分は耐熱性を確保しながら樹脂組成物の押し出し性を良好にする作用を有するが、高い耐熱性が要求されないときは(e)成分を省くこともできる。(e)成分を使用しない場合は通常、

(b)成分の使用量を調整して、全体として押し出し性のよい樹脂組成物となるようにする。さらに配線材においてUL105℃定格の電線の加熱変形性(136℃)を保持する為には、ポリプロピレン樹脂としてホモポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。配合量としてはホモポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体の少なくとも1種を熱可塑性樹脂成分

(A)中、15重量%以上加えることが好ましい。

【0040】(f)成分 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性したポリオレフィン樹脂不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されるポリオレフィン樹脂としては、直鎖状ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂が挙げられる。本発明において成分(f)とは、これらの樹脂を不飽和カルボン酸やその誘導体(以下、これらを併せて不飽和カルボン酸等という)で変性した樹脂のことである。変性に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられ、不飽和カルボン酸の誘導体としては、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、無水マレイン酸、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル、無水イタコン酸、フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステル、無水フマル酸などを挙げるができる。ポリオレフィンの変性は、例えば、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸等を有機パーオキシドの存在下に加熱、混練することにより行うことができる。マレイン酸による変性量は通常0.1～7重量%程度である。この不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性したポリオレフィン樹脂を加えることにより、得られる樹脂組成物の伸びを大きくすると共に強度を保持する効果があり、さらに体積固有抵抗を高く保つことが可能となる。このポリオレフィン系樹脂を不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性したものは、金属水和物による機械特性の低下を緩和する効果や電線の白化を防ぐ効果もある。(f)成分の配合量は(A)中、0～30重量%である。(f)成分は必ずし

も必須成分ではないが、上記の効果を付加するためには加えた方が好ましい。この(f)成分の配合量が多すぎると、難燃性が著しく低下するだけでなく、電線の押し出し特性が大幅に低下することがある。

【0041】(p)成分 アクリルゴム

アクリルゴムは単量体成分としてはアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸アルキルと各種官能基を有する単量体を少量共重合させて得られるゴム弾性体であり、共重合させる単量体としては、メチルビニルケトン、アクリル酸、アクリロニトリル、ブタジエン等を適宜使用することができる。具体的には、Nipol AR(商品名、日本ゼオン社製)、JSR AR(商品名、JSR社製)等を使用することができる。特に単量体成分としてはアクリル酸メチルを使用するのが好ましく、その場合には、エチレンとの2元共重合体や、これにさらにアクリル酸等のカルボキシル基を側鎖に有する不飽和炭化水素をモノマーとして共重合させたり、を第3成分として加えた3元共重合体を特に好適に使用することができる。具体的には、2元共重合体の場合にはベイマックDやベイマックDLSを、3元共重合体の場合にはベイマックG、ベイマックHG、ベイマックLS、ベイマックGLS(商品名、いずれも三井・デュポンポリケミカル社製)を使用することができる。アクリルゴムを加えることにより組成物や電線等の成形体の難燃性は大幅に向上する。さらにこのアクリルゴムを配合することにより、皮むきの際にひげ状に被覆材を伸ばすことなく皮むき性が良好になる。本発明においてアクリルゴムは、樹脂成分中45重量%以下、好ましくは3～45重量%の割合で使用することができる。アクリルゴムの量が45重量%を越えるとコンパウンディング時の加工性や押し出し加工性が著しく低下するだけでなく、伸びも著しく低下するためである。

【0042】またアクリルゴムとしてエチレンとアクリル酸アルキルとカルボキシル基を側鎖に有する不飽和炭化水素との3元系共重合体アクリルゴムを使用することは、難燃性が向上するため好ましい。配合量としては3元系アクリルゴムを3重量%以上加えるのが好ましく、より好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上である。またこの3元系アクリルゴムは押し出し負荷を上げる傾向があり、好ましくは40重量%以下、より好ましくは35重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下に抑えた方がよい。さらにエチレンとアクリル酸アルキルとの2元系アクリルゴムと併用することにより、燃焼時に内部に発泡層が生じ、表面に3元系アクリルゴムによると思われる炭化層が形成されるため、難燃性はさらに向上する。さらにエチレンとアクリル酸アルキルとカルボキシル基を側鎖に有する不飽和炭化水素との3元系共重合体アクリルゴムを使用することにより強固となり、力学的強度が向上する。

【0043】(g)成分 有機パーオキシド

メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプト基を末端に有するシランカップリング剤、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤などの架橋性のシランカップリング剤が好ましい。またこれらのシランカップリング剤は2種以上併用してもよい。ここでビニル基とはアクリル基、メタクリル基等の末端に二重結合を有するものをも含む。このような架橋性のシランカップリング剤の中でも、末端にエポキシ基および／またはビニル基を有するシランカップリング剤がさらに好ましく、これらは1種単独でも、2種以上併用して使用してもよい。

【0049】本発明で用いることができるシランカップリング剤表面処理水酸化マグネシウムとしては、表面無処理のもの（市販品としては、キスマ5（商品名、協和化学社製）など）、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸で表面処理されたもの（キスマ5A（商品名、協和化学社製）など）、リン酸エステル処理されたものなどを上記シランカップリング剤により表面処理したもの、またはシランカップリング剤によりすでに表面処理された水酸化マグネシウムの市販品（キスマ5LH、キスマ5PH（いずれも商品名、協和化学社製）など）がある。また、上記以外にも、予め脂肪酸やリン酸エステルなどで表面の一部が前処理された水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムに、さらにビニル基やエポキシ基等の官能基を末端に有するシランカップリング剤を用い表面処理を行った金属水和物なども用いることができる。

【0050】金属水和物をシランカップリング剤で処理する場合には、予めシランカップリング剤を金属水和物に対してブレンドして行うことが必要である。このときシランカップリング剤は、表面処理するに十分な量が適宜加えられるが、具体的には金属水和物に対し0.2～2重量％が好ましい。シランカップリング剤は原液でもよいし、溶剤で希釈されたものを使用してもよい。

【0051】金属水和物の配合量は、本発明の樹脂組成物中、熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、50～300重量部である。本発明において(i)金属水和物が50重量部以上100重量部未満の場合は、熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してその50重量部以上を、また(ii)金属水和物が100重量部以上の場合はその少なくとも半量をシランカップリング剤で前処理した金属水和物とすることにより、多量に金属水和物を加えても強度の低下が生じず、樹脂に大量にフィラーを配合することが可能となる。(d1)成分を使用せずに、(d2)成分を使用する場合の金属水和物の配合量も、熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対し

て、50～300重量部であるが、(i)金属水和物が50重量部以上100重量部未満の場合は、熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してその25重量部以上を、また(ii)金属水和物が100重量部以上300重量部以下の場合はその少なくともその1/4量をシランカップリング剤で前処理した金属水和物とすることにより、柔軟性のある難燃性樹脂組成物を得ることができる。

【0052】通常のポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂をベース樹脂として使用し、必要とされる難燃性を満足するために金属水和物を多量に加えてゆくと、機械強度の低下が非常に大きい。それに対して、本発明における熱可塑性樹脂成分(A)は、架橋密度が低く樹脂成分同士が(h)成分を介した部分架橋状態になっているのでフィラー受容性に優れ、このような熱可塑性樹脂成分(A)をベース樹脂として使用した場合は金属水和物を多量に配合することが可能になる。その中でもシランカップリング剤で処理された金属水和物を特定量配合した場合に限り、シランカップリング剤を介して成分(A)のベース樹脂と成分(B)の金属水和物が相互作用を有するため機械的強度の低下は最小限に抑制され、屈曲させた際に白化を生じにくく、配線材の被覆材料や成形部品等として満足する特性が得られる。

【0053】本発明の樹脂組成物の加熱・混練時の反応機構の詳細についてはまだ明確ではないが、以下のように考えられる。すなわち本発明における熱可塑性樹脂成分(A)は、加熱・混練されると(g)成分の存在下、(h)成分を介して(a)成分、(c)成分、(d1)成分および／または(d2)成分、並びに(p)成分が架橋される。一方、(e)成分が存在する場合は(g)成分の作用で、適度に低分子量化することにより樹脂組成物の熔融粘度を適度に調整することができ、また(b)成分によっても樹脂組成物の熔融粘度を調整することができる。この結果、組成物全体としては押出性に優れた架橋物となる。本発明の組成物の架橋は、少量の(g)成分の存在下で行わせることもあり、通常の架橋と比較して架橋点が少ないことから、部分架橋と称することができる。この難燃性樹脂組成物の架橋度は、目安として、熱可塑性樹脂成分(A)のゲル分率と動的弾性率によって表すことができる。ゲル分率は、試料1gを100メッシュ金網に包み、ソックスレー抽出器を用い、沸騰キシレン中で10時間抽出した後、試料1gに対する残留固形分の重量の割合で表すことができる。動的弾性率は、パラレルプレートを用いた熔融粘弾性の貯蔵弾性率で表すことができる。本発明において架橋度は、ゲル分率で好ましくは30～45重量％、更に好ましくは40～45重量％、貯蔵弾性率で好ましくは $10^5 \sim 10^7$ Paである。熱可塑性樹脂成分(A)に金属水和物を充填する場合には、(g)成分および(h)成分

ェニル) プロピオニル) ヒドラジン、3-(N-サリチロイル) アミノ-1,2,4-トリアゾール、2,2'-オキサミドビス-(エチル3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) などが挙げられる。

【0059】さらに難燃(助)剤、充填剤としては、カーボン、クレー、酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、三酸化アンチモン、シリコン化合物、石英、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ホワイトカーボンなどが挙げられる。特に、シリコンゴム、シリコンオイルなどのシリコン化合物は、難燃性を付与、向上させるだけでなく、電線・コードにおいては、絶縁体(前記難燃性樹脂組成物を含んでなる被覆層)と導体の密着力の制御をおこなったり、ケーブルにおいては、滑性を付与することで、外傷を低減させる効果がある。このような本発明で用いられるシリコン化合物の具体例としては、「SFR-100」(商品名、GE社製)、「CF-9150」(商品名、東レ・ダウシリコン社製)などの市販品が挙げられる。添加する場合、シリコン化合物は、熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、好ましくは0.5~5重量部配合される。0.5重量部より少ないと難燃性や滑性に対して実質的に効果がなく、5重量部を越えると電線・コード・ケーブルの外観が低下したり、押出成形速度が低下し量産性が悪くなる場合がある。滑剤としては、炭化水素系、脂肪酸系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石けん系などが挙げられる。

【0060】本発明の難燃性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で前記添加物や他の樹脂を導入することができるが、少なくとも前記熱可塑性樹脂成分(A)を主樹脂成分とする。ここで、主樹脂成分とするとは、本発明の難燃性樹脂組成物の樹脂成分中、通常70重量%以上、好ましくは85重量%以上、さらに好ましくは樹脂成分の全量を前記熱可塑性樹脂成分(A)が占めることを意味する。ここで、熱可塑性樹脂成分(A)中、成分(a)、(b)、(c)、(d1)及び/又は(d2)、(e)、(f)、並びに(p)はそれぞれ前記規定範囲内の使用量を有し、熱可塑性樹脂成分(A)は成分(a)~(f)、(p)の合計量で100重量%となる。

【0061】以下、本発明の難燃性樹脂組成物の製造方法を説明する。成分(a)~(f)、(p)、金属水和物(B)、並びに成分(g)及び成分(h)を加え、加熱混練する。混練温度は、好ましくは160~240℃であり、混練温度や混練時間等の混練条件は、樹脂成分(a)~(f)、(p)が熔融し、有機パーオキシドが作用して必要な部分架橋が実現できるに十分な程度に、適宜設定できる。混練方法としては、ゴム、プラスチックなどで通常用いられる方法であれば満足に使用で

き、装置としては例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどが用いられる。この工程により、各成分が均一に分散された難燃性樹脂組成物を得ることができる。配合される金属水和物のうちシランカップリング剤で処理した金属水和物は予めシランカップリング剤で処理しておくことが重要である。予め表面処理を行った金属水和物を使用することにより、難燃性を確保するだけの十分な量の金属水和物を配合することが可能となり、特に機械強度および耐摩耗性が良好で、傷つきにくい難燃性樹脂組成物が得られる。その他の方法として、まず第1工程で成分(a)~(f)、(p)を加熱混練し、熱可塑性樹脂成分(A)を得る。第2工程で、第1工程で得られた熱可塑性樹脂成分(A)に、成分(g)、(h)、および金属水和物(B)を加えて加熱混練する。このときの温度は、好ましくは160~240℃であり、この場合も混練温度や混練時間等の混練条件は、熱可塑性樹脂成分

(A)が熔融し、含有させた有機パーオキシドが部分架橋に十分に使用されるように、適宜設定することができる。このように成分(a)~(f)、(p)を予め加熱混練してミクロな分散をさせてから、成分(g)および(h)を加えて加熱混練してもよい。この場合も表面処理した金属水和物を使用する場合には、配合する前に予め表面処理を終えておく必要がある。

【0062】本発明の難燃性樹脂組成物は電気・電子機器の内部および外部配線に使用される配線材や光ファイバ心線、光ファイバコードなどの成形部品被覆、製造に適する。本発明の難燃性樹脂組成物を配線材の被覆材として使用する場合には、好ましくは押出被覆により、導体の外周に形成した少なくとも1層の前記本発明の難燃性樹脂組成物からなる被覆層を有すること以外、特に制限はない。例えば、導体としては軟銅の単線又は撚線などの公知の任意のものをを用いることができる。また、導体としては裸線の他に、錫メッキしたものやエナメル被覆絶縁層を有するものをを用いてもよい。本発明の配線材は、本発明の難燃性樹脂組成物を、汎用の押出被覆装置を用いて、導体周囲や絶縁電線周囲に押出被覆することにより製造することができる。このときの押出被覆装置の温度は、シリンダー部で約180℃、クロスヘッド部で約200℃程度にすることが好ましい。本発明の配線材においては、導体の周りに形成される絶縁層(本発明の難燃性樹脂組成物からなる被覆層)の肉厚は特に限定しないが通常0.15mm~5mm程度である。

【0063】また、本発明の配線材においては、部分架橋物である本発明の難燃性樹脂組成物を押出被覆してそのまま被覆層を形成することが好ましいが、さらに耐熱性を向上させることを目的として、押出後の被覆層を架橋させることも可能である。但し、この架橋処理を施すと、被覆層の押出材料としての再利用は困難になる。架橋を行う場合の方法として、常法による電子線照射架橋

て、熱可塑性樹脂成分(A)を調製した。続いて有機パーオキシド(g)、架橋助剤(h)および金属水和物(B)を投入しバンバリーミキサーで混練を行い、排出し、難燃性樹脂組成物を得た。排出温度は200℃で行った。実施例19と20ではブレンダーに(B)金属水和物を入れ、攪拌しながらシランカップリング剤を滴下することにより、金属水和物のシラン処理を予め行っておいた。このようにして得られたシランカップリング剤で表面処理された金属水和物とその他のすべての成分を室温でドライブレンドし、200℃でバンバリーミキサーを用いて加熱混練して、排出し、難燃性樹脂組成物を得た。排出温度は200℃で行った。その他の実施例及び比較例(比較例12及び13を除く)は、すべての成分を室温でドライブレンドし、200℃でバンバリーミキサーを用いて加熱混練して、排出し、難燃性樹脂組成物を得た。排出温度は200℃で行った。また、比較例12については有機パーオキシドとシランカップリング剤を除く各成分をバンバリーミキサーで加熱・混練後、有機パーオキシドとシランカップリング剤を投入・混練した。また比較例13では、金属水和物を除く全成分をバンバリーミキサーで混練を行った後に、金属水和物を混合し混練・排出して難燃性樹脂組成物を得た。

【0070】得られた樹脂組成物から、プレスにより、各実施例、比較例に対応する1mmシートを作成した。次に、電線製造用の押出被覆装置を用いて、導体(導体径:1.14mmφ錫メッキ軟銅撚線 構成:30本/0.18mmφ)上に、あらかじめ溶融した絶縁被覆用の樹脂組成物を押出被覆して、実施例1~16、18~46、比較例1~28に対応する外径2.74mmの絶縁電線を製造した。また、一部の電線については、導体(導体径:1.14mmφ錫メッキ軟銅撚線 構成:30本/0.18mmφ)上に、あらかじめ溶融した絶縁被覆用の樹脂組成物を押出被覆して、対応する外径2.1mmの絶縁電線を製造した。この電線は耐摩耗性試験2に使用するサンプルである。また、汎用の押出被覆装置を用いて、得られた組成物を抗張力繊維(アラミド繊維)(4)を添えた外径(φ)0.90mmの光ファイバナイロン心線(3)の外周に厚み0.35mmで押出被覆した図3の構造の光ファイバコードと、組成物を直接、φ0.25mmの光ファイバ素線(1)上に被覆し外径0.9mmとした図2の構造の光ファイバ心線を作製した(実施例1、8、26、46)。また、実施例1で作製した電線を2本接続した電源プラグ用端子上に、表3記載の実施例17の組成物を用いて射出成形機により射出成形を行い、電源プラグを成形した。この電源プラグは射出温度230℃で成形した。

【0071】得られた各シートについて、引張特性(伸び(%)及び抗張力(MPa))、加熱変形特性、硬度を評価し、その結果を表1~11に併せて示した。各特

性はJIS K 6723に基づいて行い、加熱変形試験は121℃で行った。硬度は、JIS K 7215

Aタイプに基づいて測定した。シートの各特性については、伸びは100%以上、抗張力10MPa以上を合格とし、加熱変形については変形率30%以下を合格とし、より柔軟性を求めているものについては、硬度は95A以下を合格とし、柔軟性を必要としないものについては参考値とした。柔軟性は、図7に模式図を示した試験方法により評価した。各絶縁電線を長さ20cmに切断したものをサンプル(12)とし、その一方の端部を垂直に直立した壁(13)に固定し、固定位置と自重により下がる他端部の高さの差L(cm)を測定した。高さの差(L)が1cm未満の場合は×、1cm以上3cm未満の場合は△、3cm以上の場合は○で示した。×のものは柔軟性に乏しく絶縁電線として実用に供することができない。

耐ヒートショック性

自己径のマンドレルに巻き付けた絶縁電線を120℃の恒温槽中に1日放置後に、恒温層から取り出し、クラックの有無を観察し、クラックのないものを○とした。また、得られた各絶縁電線の被覆層について、引張特性、耐摩耗性、水平燃焼試験、垂直燃焼試験、60°傾斜燃焼試験、加熱変形率試験、白化性試験(白化現象の有無)、押し出し性試験、外観観察を行い各特性を評価し、その結果を表1~11に併せて示した。引張特性は、各絶縁電線の絶縁体(被覆層)の強度(抗張力)

(MPa)と破断伸び(%)を、標線間隔25mm、引張速度50mm/分の条件で測定した。伸びは100%以上、強度は10MPa以上必要である。耐摩耗性1は外径2.74mmの電線を用い、図5に正面図を示した試験装置を用いて評価した。長さ75cmに切断して両端部の絶縁被覆層(7a)を剥いて導体(7b)を剥き出しにした絶縁電線(7)を水平な台(8)の上にクランプ(9)で固定し、絶縁電線の軸方向に10mm以上の長さにとり、毎分50~60回の速さで荷重(10)700gfを掛けながらブレード(11)を(図中の矢印の向きに)往復運動させて、絶縁被覆層が摩耗により除かれてブレードが電線の導体に接触するまでに要したブレードの往復回数を測定した。図6にブレードの正面図を示すが、ブレード(11)は、なす角が90°となるように2つの面(11a、11b)により巾3mmの刃部を形成してなり、刃部の先端部の曲率半径(R)は0.125mmである。前記ブレードが電線の導体に接触するまでのブレードの往復回数が1000回以上であったものを○、500回以上1000回未満であったものを△、500回未満であったものを不合格として×で示した。△、○が実用上問題のないレベルであり、合格である。

【0072】耐摩耗性2は外径2.1mmの電線を用い、図5に正面図を示した試験装置を用いて評価した。

製造会社：三井デュポンポリケミカル
 商品名：EV-170
 種類：エチレン・酢酸ビニル共重合体
 VA成分含有量：33重量%
 (d-2)
 製造会社：三井デュポンポリケミカル
 商品名：EV-40LX
 種類：エチレン・酢酸ビニル共重合体
 VA成分含有量：41重量%
 (d-3)
 製造会社：三井デュポンポリケミカル
 商品名：V-421
 種類：エチレン・酢酸ビニル共重合体
 VA成分含有量：28重量%
 (d-4)
 製造会社：三井デュポンポリケミカル
 商品名：A714
 種類：エチレン・アクリル酸エチル共重合体
 EA成分含有量：25重量%
 (d-10)
 製造会社：バイエル
 商品名：レバブレン700HV
 種類：エチレン・酢酸ビニル共重合体
 VA成分含有量：70重量%
 【0077】成分(d2)
 (d-5)
 製造会社：JSR
 商品名：EP07P
 種類：エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPM)
 エチレン成分含有量：73重量%
 (d-6)
 製造会社：JSR
 商品名：EP11
 種類：エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPM)
 エチレン成分含有量：52重量%
 (d-7)
 製造会社：JSR
 商品名：EP57P
 種類：エチレン・プロピレンターポリマー(EPTM)
 エチレン成分含有量：66重量%
 【0078】成分(e)：ポリプロピレン樹脂
 (e-1)
 製造会社：トクヤマ社
 商品名：PN610S
 種類：ブロックポリプロピレン
 密度：0.9g/cm³
 融点：163℃
 結晶融解熱量：79J/g
 (e-2)
 製造会社：グラントポリマー社

商品名：F227D
 種類：ランダムポリプロピレン
 密度：0.9g/cm³
 融点：154℃
 結晶融解熱量：69J/g
 (e-3)
 製造会社：グラントポリマー社
 商品名：CJ-700
 種類：ホモポリプロピレン
 10 密度：0.9g/cm³
 融点：166℃
 結晶融解熱量：89J/g
 (e-4)
 製造会社：宇部興産社製
 商品名：ATF-133
 融点：153℃
 結晶融解熱量：34J/g
 成分(f)：マレイン酸変性ポリエチレン
 製造会社：三井化学社
 20 商品名：アドマーXE070
 種類：マレイン酸変性ポリエチレン(LLDPE)
 成分(p)：アクリルゴム
 (p-1)2元系アクリルゴム
 製造会社：三井デュポンポリケミカル
 商品名：ベイマックDLS
 (p-2)3元系アクリルゴム
 製造会社：三井デュポンポリケミカル
 商品名：ベイマックGLS
 【0079】成分(g)：有機パーオキシド
 30 製造会社：日本油脂社
 商品名：パーヘキサ25B
 種類：2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペル
 オキシ)-ヘキサン
 成分(h)：架橋助剤
 製造会社：新中村化学社
 商品名：NKエステル3G
 種類：トリエチレングリコールジメタクリレート
 【0080】(B)金属水和物
 (B-1)
 40 製造会社：協和化学社
 商品名：キスマ5LH
 種類：末端にビニル基を有するシランカップリング剤で
 表面処理した水酸化マグネシウム
 (B-2)
 製造会社：協和化学社
 商品名：キスマ5B
 種類：脂肪酸処理水酸化マグネシウム
 (B-3)
 製造会社：協和化学社
 50 商品名：キスマ5

表2

実施例		8	9	10	11	12	13	14
a	SEPS	15	50	20	40	15	10	10
b	パラフィンオイル	10	20	15	35	5	5	5
c-1	エチレン・ α -オレフィン共重合体(0.870)	20	-	-	-	-	-	-
c-2	エチレン・ α -オレフィン共重合体(0.915)	-	-	-	-	-	-	-
d-1	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=33重量%)	-	20	60	20	50	75	75
d-2	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=41重量%)	40	-	-	-	-	-	-
d-3	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=28重量%)	-	-	-	-	-	-	-
d-4	エチレン・エチルアクリレート共重合体(EA=26重量%)	-	-	-	-	-	-	-
e-1	ブロックポリプロピレン	10	10	5	-	25	10	10
e-2	ランダムポリプロピレン	-	-	-	-	-	-	-
f	マレイン酸変性LLDPE	5	-	-	5	5	-	-
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
B-1	キスマ5LH	250	250	250	200	280	180	70
B-2	キスマ5B	-	-	-	-	-	-	-
B-3	キスマ5	-	-	-	-	-	-	-
	メタミシアンレート	-	-	-	-	-	-	-
	TSL8370	-	-	-	-	-	-	-
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び(%)	150	130	140	170	100	180	260
	抗張力(MPa)	15	12	12	13	11	14	12
	加熱変形 121℃	13	13	14	13	11	14	16
電線 の特性	伸び(%)	150	130	150	180	100	180	280
	抗張力(MPa)	14	13	12	14	11	13	13
	水平燃焼試験	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	垂直燃焼試験	10/10	0/10	10/10	0/10	10/10	10/10	0/10
	耐摩耗性 1	○	○	○	△	△	○	○
	白化性	○	○	○	○	△	○	○
	加熱変形(%)	21	20	24	23	17	24	32
	揮し出し性	△	△	○	○	○	○	○

【0084】

【表3】

表4

実施例		22	23	24	25
a	SEPS	10	10	15	15
b	パラフィンオイル	5	5	5	5
c-1	エチレン・ α -オレフィン共重合体(0.870)	-	-	-	-
c-2	エチレン・ α -オレフィン共重合体(0.915)	-	-	-	-
d-1	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=33重量%)	-	-	50	50
d-2	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=41重量%)	-	-	-	-
d-3	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=28重量%)	65	-	-	-
d-4	エチレン・エチルアクリレート共重合体(EA=25重量%)	-	70	-	-
e-1	ブロックポリプロピレン	15	10	25	25
e-2	ランダムポリプロピレン	-	-	-	-
f	マレイン酸変性LLDPE	5	5	5	5
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.1	0.6
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.2	1.2
B-1	キスマ5LH	250	250	250	250
B-2	キスマ5B	-	-	-	-
B-3	キスマ5	-	-	-	-
	メラミンシアヌレート	-	-	-	-
	TSL8370	-	-	-	-
	酸化防止剤	-	-	1	1
	滑剤	-	-	2	2
シート物性	伸び(%)	160	140	200	110
	抗張力(MPa)	15	12	10	12
	加熱変形 121℃	12	12	18	8
電線 の特性	伸び(%)	170	150	200	100
	抗張力(MPa)	14	12	10	13
	水平燃焼試験	10/10	10/10	10/10	10/10
	垂直燃焼試験	10/10	10/10	10/10	10/10
	耐摩耗性 ¹	○	○	△	○
	白化性	○	○	○	○
	加熱変形(%)	22	23	32	16
	押し出し性	○	○	○	△

【0086】

【表5】

表6

実施例		33	34	35	36	37	38	39	40
a	SEPS	20	34	30	32	32	32	32	32
b	パラフィンオイル	12	22	19	20	20	20	20	20
c-1	エチレン・ α -オレフィン(0.870)	5	20	18	20	20	20	20	20
c-2	エチレン・ α -オレフィン(0.915)	—	—	—	—	—	—	—	—
d-5	EP07P	50	12	10	10	10	10	10	10
d-6	EP11	—	—	—	—	—	—	—	—
d-7	EP57P	—	—	—	—	—	—	—	—
e-1	ブロッホポリプロピレン	5	12	8	10	10	10	10	10
f	マレイン酸変性LLDPE	8	0	15	8	8	8	8	8
g	有機パーオキサイド	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
h	架橋助剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
B-1	キスマ5LH	100	100	100	70	280	30	50	100
B-2	キスマ5B	50	50	50	—	—	70	100	—
B-3	キスマ5	—	—	—	—	—	—	—	50
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び (%)	410	445	220	480	120	570	540	430
	抗張力(MPa)	10.3	10.5	13.9	18.1	10.4	12.3	11.2	11.8
	加熱変形	32	19	19	27	14	24	20	20
	硬度(A)	ND	88	ND	83	94	ND	ND	ND
電線の特性	伸び (%)	480	480	250	550	140	580	490	470
	抗張力(MPa)	10.8	10.5	13.5	15.1	10.1	15.8	10.2	12.2
	耐摩耗性1	○	○	○	○	○	○	○	○
	水平燃焼試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
	60度傾斜試験	5/5	5/5	5/5	0/5	5/5	0/5	5/5	5/5
	加熱変形率(%)	40	33	33	37	24	36	32	32
	白化現象	○	○	○	○	○	○	○	○
	外観	○	○	○	○	○	○	○	○
	押し出し性	△	○	△	○	△	○	○	○

【0088】

【表7】

表8

比較例		1	2	3	4	5	6	7
a	SEPS	2	65	20	20	5	15	15
b	パラフィンオイル	8	10	50	10	5	5	5
c-1	エチレン・ α -オレフィン共重合体 (0.870)	-	-	-	-	-	-	-
c-2	エチレン・ α -オレフィン共重合体 (0.915)	-	-	-	-	-	-	-
d-1	エチレン・酢酸ビニル共重合体(V A=33重量%)	65	15	20	10	90	40	50
d-2	エチレン・酢酸ビニル共重合体(V A=41重量%)	-	-	-	-	-	-	-
d-3	エチレン・酢酸ビニル共重合体(V A=28重量%)	-	-	-	-	-	-	-
d-4	エチレン・エチルアクリレート共重 合体(EA=25重量%)	-	-	-	-	-	-	-
e-1	ブロックポリプロピレン	-	-	-	-	-	-	25
e-2	ランダムポリプロピレン	20	5	5	60	-	-	-
f	マレイン酸変性LLDPE	5	5	5	-	-	40	5
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
B-1	キスマ5LH	200	200	200	150	200	180	350
B-2	キスマ5B	-	-	-	-	-	-	-
B-3	キスマ5	-	-	-	-	-	-	-
	メラミンシアヌレート	-	-	-	-	-	-	-
	TSL8370	-	-	-	-	-	-	-
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2
シート物 性	伸び(%)	80	160	260	240	成形不 可	150	60
	抗張力(MPa)	12	18	6	13		19	12
	加熱変形 121℃	13	12	19	5		13	12
	伸び(%)	押し出 し不可	押し出 し不可	290	240		押し出 し不可	60
電線 の特性	抗張力(MPa)			6	15		押し出 し負荷 が大きく 押し出 し不可	12
	水平燃焼試験			10/10	10/10			10/10
	垂直燃焼試験			0/10	0/10			10/10
	耐摩耗性1			x	x			x
	白化性			○	x			△
	加熱変形(%)			32	12			21
	押し出し性	x	x	x OIL が ブリード	○	x	x	△

【0090】

【表9】

表10

比較例		15	16	17
a	SEPS	50	35	20
b	パラフィンオイル	10	45	12
c-1	エチレン・ α -オレフィン(0.870)	10	—	—
c-2	エチレン・ α -オレフィン(0.915)	—	—	—
d-5	EP07P	16	6	55
d-6	EP11	—	—	—
d-7	EP57P	—	—	—
e-1	ブロックポリプロピレン	6	6	5
f	マレイン酸変性LLDPE	8	8	8
g	有機パーオキサイド	0.1	0.1	0.1
h	架橋助剤	0.4	0.4	0.4
B-1	キスマ5LH	100	100	100
B-2	キスマ5B	50	50	50
B-3	キスマ5	—	—	—
	酸化防止剤	1	1	1
	滑剤	2	2	2
シート物性	伸び %	380	440	500
	抗張力 MPa	11.0	8.0	7.7
	加熱変形	14	34	58
	硬度 A	ND	ND	ND
電線特性	伸び %	サンプル作製不可	420	サンプル作製不可
	抗張力 MPa		8.0	
	耐摩耗性1		×	
	水平燃焼試験		5/5	
	60度傾斜試験		5/5	
	加熱変形率		41	
	白化現象		○	
	外観		×	
			ブリードあり	
	押し出し性	×	○	×

【0092】

【表11】

表12

	実施例	47	48	49	50	51	52	53	54
a	SEPS	5	5	15	15	15	15	15	15
b	パラフィンオイル	5	5	10	10	15	15	15	15
c-1	エチレン・ α オレフィン共重合体					25		30	30
d-1	エチレン・酢酸ビニル共重合体 (VA=33重量%)	70	70	50	50		25		
d-5	EP07P					20	20	20	20
e-3	ブロックポリブチレン	15		20					
e-4	ブロックポリブチレン(1)		15		20	20	20	15	15
f	マレイン酸変性LLDPE	5	5	5	5	5	5	5	5
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4
B-1	キスマ5LH	250	250	250	250	150	150	150	150
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び(%)	120	130	140	120	320	330	310	320
	抗張力(MPa)	13	12	13	11	13	12	13	13
	加熱変形 121℃	14	16	12	14	12	14	13	14
	硬度 (A)	94	92	96	94	93	87	93	87
電線 の特性	伸び(%)	150	150	150	150	330	310	320	300
	抗張力(MPa)	12	11	14	13	12	12	12	11
	水平難燃試験	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	垂直難燃試験	10/10	10/10	10/10	10/10	—*	—*	—*	—*
	耐摩耗性 1	○	○	○	○	○	○	○	○
	白化性	○	○	○	○	○	○	○	○
	加熱変形(%)	19	21	17	20	18	20	19	21
	押し出し性	○	○	○	○	○	○	○	○
	柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ヒートショック性	○	○	○	○	○	○	○	○

* 評価せず

【0094】

* * 【表13】

表13

	実施例	55	56	57	58	59	60	61
a	SEPS	5	5	10	15	5	10	10
b	パラフィンオイル	5	5	5	5	5	5	5
c-1	エチレン・ α オレフィン共重合体							
d-2	エチレン・酢酸ビニル共重合体 (VA=41重量%)	40	35	50				
d-10	レバブレン700HV				30	60	55	30
d-5	EP07P							10
e-1	ブロックポリブチレン	20	10	20	20	20	15	15
p-1	ペイマックDLS	5	15		5			5
p-2	ペイマックGLS	15	20	5	15		5	15
f	マレイン酸変性LLDPE	10	10	10	10	10	10	10
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
B-1	キスマ5LH	220	220	220	220	220	220	220
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び(%)	120	110	150	140	150	130	130
	抗張力(MPa)	10	11	11	10	11	11	10
	加熱変形 121℃	10	12	10	11	11	11	10
	硬度	93	93	92	93	93	92	91
電線 の特性	伸び(%)	160	130	160	170	170	150	170
	抗張力(MPa)	11	12	12	11	11	12	10
	水平難燃試験	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	垂直難燃試験	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	耐摩耗性 1	○	○	○	○	○	○	○
	白化性	○	○	○	○	○	○	○
	加熱変形(%)	18	22	19	19	19	20	19
	押し出し性	○	△	○	○	○	○	○
	加熱巻き付け (120℃1日 自己径)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

【0095】

50 【表14】

表15

実施例		64	65	66	67	68	69	70
a	SEPS	5	5	5	5	10	10	5
b	パラフィンオイル	5	5	5	5	5	5	5
c-3	エチレン・ α オレフィン共重合体	40						
c-4	エチレン・ α オレフィン共重合体		70					40
c-5	エチレン・ α オレフィン共重合体			30	30	5	20	
d-5	EP07P	10	5	10	10	5	10	10
e-1	ブロックポリブタジエン	35	5					35
e-2	ランダムポリブタジエン			45	30			
e-4	ATF-133					70	50	
f	マレイン酸変性LLDPE	5	5	5	20	5	5	5
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
h	架橋助剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
B-1	キスマ5LH	200	150	150	150	150	150	250
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び(%)	150	130	150	130	140	180	110
	抗張力(MPa)	18	16	17	17	10	12	13
	加熱変形 121℃	6	26	5	11	9	10	6
	硬度	98	95	98	96	95	94	98
電線 の特性	伸び(%)	230	160	260	180	220	240	170
	抗張力(MPa)	18	17	18	19	11	13	15
	水平難燃試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
	60度傾斜難燃試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
	耐摩耗性1	○	○	○	○	○	○	○
	耐摩耗性2	○	○	○	○	○	○	○
	加熱変形(%)	14	36	13	19	16	18	13
	押し出し性	○	△	○	○	○	○	○
	外観	○	○	○	○	○	○	○
	耐油性 85℃4時間 伸び残率 抗張力残率	107 92	118 89	125 85	139 75	131 83	141 80	113 93

【0097】

【表16】

ス)の発生がない。また、本発明の配線材は、機械特性、難燃性及び耐熱性に優れるとともに、柔軟性に優れ、特に折り曲げによっても白化することがない。このように本発明の配線材は、リンを含まないノンハロゲン難燃配線材として柔軟性と機械強度を両立することができる優れた特性を有するものである。さらに、本発明の配線材の被覆層は、UL105℃の高い耐熱性を有しながら、被覆材料として再溶融可能な材料を用いて形成することができることから、現行の被覆材料である架橋物で被覆した配線材と比較して、リサイクル性に富む配線材の提供を可能とするものである。以上から、本発明の配線材は、環境問題を考慮した電気・電子機器用配線材、例えば電源ケーブルなどとして非常に有用なものである。また、本発明の難燃性樹脂組成物は、このような配線材や、光ファイバ心線、光ファイバコード等の被覆材料として、また成形部品の材料として、さらにはチューブやテープ材料としても好適なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】ブテン-1成分とプロピレン成分からなるアタクチックポリプロピレン重合体のDSCチャートである。

【図2】光ファイバ素線の外周に直接、被覆層を設けた本発明の光ファイバ心線の一実施例の断面図である。

【図3】複数の抗張力繊維を縦添えした1本の光ファイバ心線の外周に被覆層を形成した本発明の光ファイバコード

*コードの一実施例の断面図である。

【図4】2本の光ファイバ心線の外周にそれぞれ複数の抗張力繊維を縦添えし、さらにその外周に被覆層を形成した本発明の光ファイバコードの別の実施例の断面図である。

【図5】耐摩耗性の試験装置の正面図である。

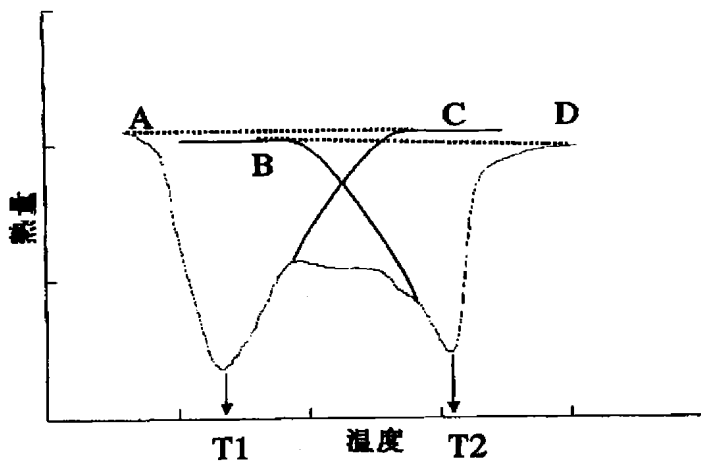
【図6】図5に示した耐摩耗性の試験装置中のブレードの正面図である。

【図7】柔軟性の試験方法を示した模式図である。

【符号の説明】

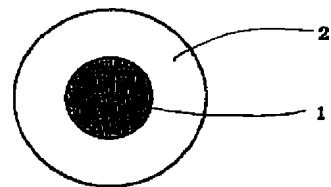
- 1 光ファイバ素線
- 2 被覆層
- 3 光ファイバ心線
- 4 抗張力繊維
- 5 被覆層
- 6 被覆層
- 7 絶縁電線
- 7a 絶縁被覆層
- 7b 導体
- 8 台
- 9 クランプ
- 10 荷重
- 11 ブレード
- 11a、11b ブレードの刃部の面

【図1】

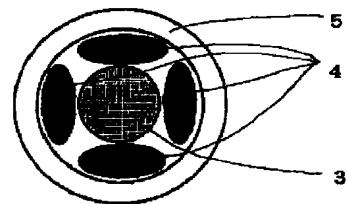


DSCチャート

【図2】



【図3】



F ターム(参考) 2H050 BB07W BB09W BB10W BB17W
BB19W BD03
4F071 AA12X AA13 AA15X AA20X
AA21X AA22X AA28X AA33
AA33X AA71 AA75 AA76
AA78 AB18 AC08 AC10 AC11
AC12 AC16 AE02 AE03 AE07
AE17 AF47 AH12 BB03 BC01
BC05 BC07
4J002 AE05X BB05Y BB06Z BB07Z
BB08Z BB12U BB14U BB15U
BB15Z BB21U BG04U BP01W
BP02U DE078 DE148 DE189
DE268 DE288 DJ008 DK009
EH077 EK036 EK046 EK056
EK066 EK086 EU189 FB098
FB108 FB138 FB148 FD018
FD146 FD157 GQ01
5G315 CA03 CD01 CD05 CD14

(57) [Abstract] (amended)

[Problem to be Solved] To provide a flame-retardant resin composition which addresses environmental problems, and a wiring material and other molded articles using the same.

[Solution] A flame-retardant resin composition, which is a mixed composition including: a thermoplastic resin component (A), which includes (a) a vinyl aromatic compound and a conjugated diene block copolymer, (b) a softening agent, (c) an ethylene- α -olefin copolymer, (d1) at least one of an ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-(meth)acrylic acid copolymer, or an ethylene-(meth)acrylate copolymer, (e) a polypropylene resin, (f) a modified polyethylene resin, and (p) an acrylic rubber; and (g) an organic peroxide, (h) a crosslinking aid, and a metal hydrate (B) in certain proportions with respect to the thermoplastic resin component (A), in which a certain proportion of the metal hydrate (B) has been pretreated with a silane coupling agent, and which is formed by heating and kneading at a temperature equal to or higher than the melting temperature of the thermoplastic resin component (A).

[Claims]

[Claim 1] A flame-retardant resin composition, characterized by comprising:

a thermoplastic resin component (A) comprising
5 (a) 3 to 55 weight% of a block copolymer formed from at least two polymer blocks A mainly made of a vinyl aromatic compound as its structural component and at least one polymer block B mainly made of a conjugated diene compound as its structural component, and/or a
10 hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating the block copolymer, (b) 0 to 40 weight% of a softening agent for nonaromatic rubber, (c) 0 to 80 weight% of an ethylene/ α -olefin copolymer, (d1) 5 to 80 weight% of at least one of an
15 ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-(meth)acrylic acid copolymer, or an ethylene-(meth)acrylate copolymer, (e) 0 to 50 weight% of a polypropylene resin, (f) 0 to 30 weight% of a modified polyethylene resin modified by an
20 unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof, and (p) 0 to 45 weight% of acrylic rubber; and

(g) 0.01 to 0.6 parts by weight of an organic peroxide, (h) 0.03 to 1.8 parts by weight of a (meth)acrylate and/or allyl crosslinking aid, and 50
25 to 300 parts by weight of a metal hydrate (B), respectively to 100 parts by weight of the thermoplastic resin component (A), wherein

the metal hydrate (B) is such that (i) when the metal hydrate (B) is in an amount of 50 parts by
30 weight or more but less than 100 parts by weight, 50

parts by weight or more of the metal hydrate (B) with respect to 100 parts by weight of the thermoplastic resin component (A) has been pretreated with a silane coupling agent, and (ii) when the metal hydrate (B) is in an amount of 100 parts by weight or more but 300 parts by weight or less, at least half of the amount of the metal hydrate (B) is a mixture of a composition of a metal hydrate pretreated with a silane coupling agent, and wherein

the flame-retardant resin composition is formed by heating and kneading at a temperature equal to or higher than the melting temperature of the thermoplastic resin component (A).

[Claim 2] A flame-retardant resin composition, characterized by comprising:

a thermoplastic resin component (A) comprising (a) 3 to 30 weight% of a block copolymer formed from at least two polymer blocks A mainly made of a vinyl aromatic compound as its structural component and at least one polymer block B mainly made of a conjugated diene compound as its structural component, and/or a hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating the block copolymer, (b) 0 to 20 weight% of a softening agent for nonaromatic rubber, (c) 0 to 20 weight% of an ethylene/ α -olefin copolymer, (d1) 35 to 80 weight% of at least one of an ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-(meth)acrylic acid copolymer, or an ethylene-(meth)acrylate copolymer, (e) 0 to 35 weight% of a polypropylene resin, (f) 0 to 30 weight% of a

modified polyethylene resin modified by an unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof, and (p) 0 to 45 weight% of acrylic rubber; and

(g) 0.01 to 0.6 parts by weight of an organic peroxide, (h) 0.03 to 1.8 parts by weight of a (meth)acrylate and/or allyl crosslinking aid, and 50 to 300 parts by weight of a metal hydrate (B), respectively to 100 parts by weight of the thermoplastic resin component (A), wherein

the metal hydrate (B) is such that (i) when the metal hydrate (B) is in an amount of 50 parts by weight or more but less than 100 parts by weight, 50 parts by weight or more of the metal hydrate (B) with respect to 100 parts by weight of the thermoplastic resin component (A) has been pretreated with a silane coupling agent, and (ii) when the metal hydrate (B) is in an amount of 100 parts by weight or more but 300 parts by weight or less, at least half of the amount of the metal hydrate (B) is a mixture of a composition of a metal hydrate pretreated with a silane coupling agent, and wherein

the flame-retardant resin composition is formed by heating and kneading at a temperature equal to or higher than the melting temperature of the thermoplastic resin component (A).

[Claim 3] A flame-retardant resin composition, characterized by comprising:

a thermoplastic resin component (A) comprising (a) 3 to 40 weight% of a block copolymer formed from at least two polymer blocks A mainly made of a vinyl

aromatic compound as its structural component and at least one polymer block B mainly made of a conjugated diene compound as its structural component, and/or a hydrogenated block copolymer obtained by

5 hydrogenating the block copolymer, (b) 0 to 40 weight% of a softening agent for nonaromatic rubber, (c) 0 to 80 weight% of an ethylene/ α -olefin copolymer, (d2) 5 to 50 weight% of an ethylene-propylene copolymer rubber, (e) 0 to 50 weight% of a
10 polypropylene resin, and (f) 0 to 30 weight% of a modified polyethylene resin modified by an unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof; and

(g) 0.01 to 0.6 parts by weight of an organic
15 peroxide, (h) 0.03 to 1.8 parts by weight of a (meth)acrylate and/or allyl crosslinking aid, and 50 to 300 parts by weight of a metal hydrate (B), respectively to 100 parts by weight of the thermoplastic resin component (A), wherein

20 the metal hydrate (B) is such that (i) when the metal hydrate (B) is in an amount of 50 parts by weight or more but less than 100 parts by weight, 25 parts by weight or more of the metal hydrate (B) with respect to 100 parts by weight of the thermoplastic
25 resin component (A) has been pretreated with a silane coupling agent, and (ii) when the metal hydrate (B) is in an amount of 100 parts by weight or more but 300 parts by weight or less, at least quarter of the amount of the metal hydrate (B) is a mixture of a

composition of a metal hydrate pretreated with a silane coupling agent, and wherein

the flame-retardant resin composition is formed by heating and kneading at a temperature equal to or
5 higher than the melting temperature of the thermoplastic resin component (A).

[Claim 4] A flame-retardant resin composition, characterized by comprising:

a thermoplastic resin component (A) comprising
10 (a) 3 to 55 weight% of a block copolymer formed from at least two polymer blocks A mainly made of a vinyl aromatic compound as its structural component and at least one polymer block B mainly made of a conjugated diene compound as its structural component, and/or a
15 hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating the block copolymer, (b) 0 to 40 weight% of a softening agent for nonaromatic rubber, (c) 0 to 80 weight% of an ethylene/ α -olefin copolymer, (d1) 5 to 80 weight% of at least one of an
20 ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-(meth)acrylic acid copolymer, or an ethylene-(meth)acrylate copolymer, (d2) 5 to 50 weight% of an ethylene-propylene copolymer rubber, (e) 0 to 50 weight% of a polypropylene resin, (f) 0 to 30 weight%
25 of a modified polyethylene resin modified by an unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof, and (p) 0 to 45 weight% of acrylic rubber; and
(g) 0.01 to 0.6 parts by weight of an organic peroxide, (h) 0.03 to 1.8 parts by weight of a
30 (meth)acrylate and/or allyl crosslinking aid, and 50

to 300 parts by weight of a metal hydrate (B),
respectively to 100 parts by weight of the
thermoplastic resin component (A), wherein

the metal hydrate (B) is such that (i) when the
5 metal hydrate (B) is in an amount of 50 parts by
weight or more but less than 100 parts by weight, 50
parts by weight or more of the metal hydrate (B) with
respect to 100 parts by weight of the thermoplastic
resin component (A) has been pretreated with a silane
10 coupling agent, and (ii) when the metal hydrate (B)
is in an amount of 100 parts by weight or more but
300 parts by weight or less, at least half of the
amount of the metal hydrate (B) is a mixture of a
composition of a metal hydrate pretreated with a
15 silane coupling agent, and wherein

the flame-retardant resin composition is formed
by heating and kneading at a temperature equal to or
higher than the melting temperature of the
thermoplastic resin component (A).

20 [Claim 5] A flame-retardant resin composition,
characterized by comprising:

a thermoplastic resin component (A) comprising
(a) 3 to 55 weight% of a block copolymer formed from
at least two polymer blocks A mainly made of a vinyl
25 aromatic compound as its structural component and at
least one polymer block B mainly made of a conjugated
diene compound as its structural component, and/or a
hydrogenated block copolymer obtained by
hydrogenating the block copolymer, (b) 0 to 40
30 weight% of a softening agent for nonaromatic rubber,

(c) 0 to 80 weight% of an ethylene/ α -olefin copolymer, (d1) 5 to 80 weight% of at least one of an ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-(meth)acrylic acid copolymer, or an ethylene-(meth)acrylate copolymer, (e) 0 to 85 weight% of a polypropylene resin having an atactic polypropylene polymer as a main component whose melting point (T_m) measured by differential scanning calorimetry is 163°C or less and crystal melting heat (ΔH_m) is 55 J/g or less, (f) 0 to 30 weight% of a modified polyethylene resin modified by an unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof, and (p) 0 to 45 weight% of acrylic rubber; and

(g) 0.01 to 0.6 parts by weight of an organic peroxide, (h) 0.03 to 1.8 parts by weight of a (meth)acrylate and/or allyl crosslinking aid, and 50 to 300 parts by weight of a metal hydrate (B), respectively to 100 parts by weight of the thermoplastic resin component (A), wherein

the metal hydrate (B) is such that (i) when the metal hydrate (B) is in an amount of 50 parts by weight or more but less than 100 parts by weight, 50 parts by weight or more of the metal hydrate (B) with respect to 100 parts by weight of the thermoplastic resin component (A) has been pretreated with a silane coupling agent, and (ii) when the metal hydrate (B) is in an amount of 100 parts by weight or more but 300 parts by weight or less, at least half of the amount of the metal hydrate (B) is a mixture of a

composition of a metal hydrate pretreated with a silane coupling agent, and wherein

the flame-retardant resin composition is formed by heating and kneading at a temperature equal to or
5 higher than the melting temperature of the thermoplastic resin component (A).

[Claim 6] A flame-retardant resin composition, characterized by comprising:

a thermoplastic resin component (A) comprising
10 (a) 3 to 30 weight% of a block copolymer formed from at least two polymer blocks A mainly made of a vinyl aromatic compound as its structural component and at least one polymer block B mainly made of a conjugated diene compound as its structural component, and/or a
15 hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating the block copolymer, (b) 0 to 20 weight% of a softening agent for nonaromatic rubber, (c) 0 to 20 weight% of an ethylene/ α -olefin copolymer, (d1) 35 to 80 weight% of at least one of
20 an ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-(meth)acrylic acid copolymer, or an ethylene-(meth)acrylate copolymer, (e) 0 to 35 weight% of a polypropylene resin having an atactic polypropylene polymer as a main component whose melting point (T_m)
25 measured by differential scanning calorimetry is 163°C or less and crystal melting heat (ΔH_m) is 55 J/g or less, (f) 0 to 30 weight% of a modified polyethylene resin modified by an unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof, and (p) 0 to
30 45 weight% of acrylic rubber; and

(g) 0.01 to 0.6 parts by weight of an organic peroxide, (h) 0.03 to 1.8 parts by weight of a (meth)acrylate and/or allyl crosslinking aid, and 50 to 300 parts by weight of a metal hydrate (B),
5 respectively to 100 parts by weight of the thermoplastic resin component (A), wherein

the metal hydrate (B) is such that (i) when the metal hydrate (B) is in an amount of 50 parts by weight or more but less than 100 parts by weight, 50
10 parts by weight or more of the metal hydrate (B) with respect to 100 parts by weight of the thermoplastic resin component (A) has been pretreated with a silane coupling agent, and (ii) when the metal hydrate (B) is in an amount of 100 parts by weight or more but
15 300 parts by weight or less, at least half of the amount of the metal hydrate (B) is a mixture of a composition of a metal hydrate pretreated with a silane coupling agent, and wherein

the flame-retardant resin composition is formed
20 by heating and kneading at a temperature equal to or higher than the melting temperature of the thermoplastic resin component (A).

[Claim 7] A flame-retardant resin composition, characterized by comprising:

25 a thermoplastic resin component (A) comprising
(a) 3 to 40 weight% of a block copolymer formed from at least two polymer blocks A mainly made of a vinyl aromatic compound as its structural component and at least one polymer block B mainly made of a conjugated
30 diene compound as its structural component, and/or a

hydrogenated block copolymer obtained by
hydrogenating the block copolymer, (b) 0 to 40
weight% of a softening agent for nonaromatic rubber,
(c) 0 to 80 weight% of an ethylene/ α -olefin
5 copolymer, (d2) 5 to 50 weight% of an ethylene-
propylene copolymer rubber, (e) 0 to 85 weight% of a
polypropylene resin having an atactic polypropylene
polymer as a main component whose melting point (T_m)
measured by differential scanning calorimetry is
10 163°C or less and crystal melting heat (ΔH_m) is 55
J/g or less, and (f) 0 to 30 weight% of a modified
polyethylene resin modified by an unsaturated
carboxylic acid or a derivative thereof; and
(g) 0.01 to 0.6 parts by weight of an organic
15 peroxide, (h) 0.03 to 1.8 parts by weight of a
(meth)acrylate and/or allyl crosslinking aid, and 50
to 300 parts by weight of a metal hydrate (B),
respectively to 100 parts by weight of the
thermoplastic resin component (A), wherein
20 the metal hydrate (B) is such that (i) when the
metal hydrate (B) is in an amount of 50 parts by
weight or more but less than 100 parts by weight, 25
parts by weight or more of the metal hydrate (B) with
respect to 100 parts by weight of the thermoplastic
25 resin component (A) has been pretreated with a silane
coupling agent, and (ii) when the metal hydrate (B)
is in an amount of 100 parts by weight or more but
300 parts by weight or less, at least quarter of the
amount of the metal hydrate (B) is a mixture of a

composition of a metal hydrate pretreated with a silane coupling agent, and wherein

the flame-retardant resin composition is formed by heating and kneading at a temperature equal to or
5 higher than the melting temperature of the thermoplastic resin component (A).

[Claim 8] A flame-retardant resin composition, characterized by comprising:

a thermoplastic resin component (A) comprising
10 (a) 3 to 55 weight% of a block copolymer formed from at least two polymer blocks A mainly made of a vinyl aromatic compound as its structural component and at least one polymer block B mainly made of a conjugated diene compound as its structural component, and/or a
15 hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating the block copolymer, (b) 0 to 40 weight% of a softening agent for nonaromatic rubber, (c) 0 to 80 weight% of an ethylene/ α -olefin copolymer, (d1) 5 to 80 weight% of at least one of an
20 ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-(meth)acrylic acid copolymer, or an ethylene-(meth)acrylate copolymer, (d2) 5 to 50 weight% of an ethylene-propylene copolymer rubber, (e) 0 to 85 weight% of a polypropylene resin having an atactic
25 polypropylene polymer as a main component whose melting point (T_m) measured by differential scanning calorimetry is 163°C or less and crystal melting heat (ΔH_m) is 55 J/g or less, (f) 0 to 30 weight% of a modified polyethylene resin modified by an

unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof,
and (p) 0 to 45 weight% of acrylic rubber; and

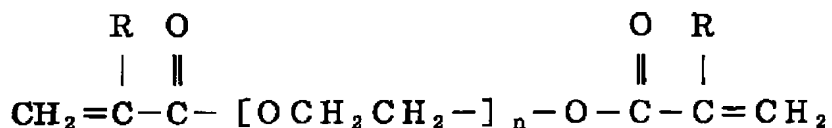
(g) 0.01 to 0.6 parts by weight of an organic
peroxide, (h) 0.03 to 1.8 parts by weight of a
5 (meth)acrylate and/or allyl crosslinking aid, and 50
to 300 parts by weight of a metal hydrate (B),
respectively to 100 parts by weight of the
thermoplastic resin component (A), wherein

the metal hydrate (B) is such that (i) when the
10 metal hydrate (B) is in an amount of 50 parts by
weight or more but less than 100 parts by weight, 50
parts by weight or more of the metal hydrate (B) with
respect to 100 parts by weight of the thermoplastic
resin component (A) has been pretreated with a silane
15 coupling agent, and (ii) when the metal hydrate (B)
is in an amount of 100 parts by weight or more but
300 parts by weight or less, at least half of the
amount of the metal hydrate (B) is a mixture of a
composition of a metal hydrate pretreated with a
20 silane coupling agent, and wherein

the flame-retardant resin composition is formed
by heating and kneading at a temperature equal to or
higher than the melting temperature of the
thermoplastic resin component (A).

25 [Claim 9] The flame-retardant resin composition
according to any one of claims 1 to 8, characterized
in that the crosslinking aid (h) is a (meth)acrylate
crosslinking aid represented by the general formula
(1),

30 [Chemical formula 1]



(wherein R represents H or CH₃, and n is an integer of 1 to 9).

[Claim 10] The flame-retardant resin composition

5 according to any one of claims 1 to 9, characterized in that the metal hydrate (B) is magnesium hydroxide.

[Claim 11] The flame-retardant resin composition

according to any one of claims 1 to 10, characterized in that the silane coupling agent is a silane

10 compound having a vinyl group and/or an epoxy group on its end.

[Claim 12] The flame-retardant resin composition

according to claim 1, 2, 4, 5, 6 or 8, characterized in that (d1) at least one of an ethylene-vinyl

15 acetate copolymer, an ethylene-(meth)acrylic acid copolymer, or an ethylene-(meth)acrylate copolymer is an ethylene-vinyl acetate copolymer having a vinyl acetate component of 25 weight% or more.

[Claim 13] The flame-retardant resin composition

20 according to any one of claims 1 to 12, characterized by containing 3 to 70 parts by weight of melamine cyanurate with respect to 100 parts by weight of the thermoplastic resin component (A).

[Claim 14] The flame-retardant resin composition

25 according to any one of claims 1 to 13, characterized by containing 0.5 to 20 parts by weight of at least one of zinc borate, zinc stannate, and hydroxy zinc

stannate with respect to 100 parts by weight of the thermoplastic resin component (A).

[Claim 15] A molded article characterized by comprising the flame-retardant resin composition according to any one of claims 1 to 14 as a covering layer on an outer side of a conductor or a fiber optic strand or/and a fiber optic core.

[Claim 16] A molded article characterized by being formed from the flame-retardant resin composition according to any one of claims 1 to 14.

[Claim 17] A method for producing a flame-retardant resin composition, characterized in that in the flame-retardant resin composition according to any one of claims 1 to 14, the (a) block copolymer formed from at least two polymer blocks A mainly made of a vinyl aromatic compound as its structural component and at least one polymer block B mainly made of a conjugated diene compound as its structural component, and/or a hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating the block copolymer, the (b) softening agent for nonaromatic rubber, the (c) ethylene/ α -olefin copolymer, the (d1) at least one of an ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-(meth)acrylic acid copolymer, or an ethylene-(meth)acrylate copolymer and/or the (d2) ethylene-propylene copolymer rubber, the (e) polypropylene resin, the (f) modified polyethylene resin modified by an unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof, the (p) acrylic rubber, the (g) organic peroxide, the (h) (meth)acrylate and/or allyl

crosslinking aid, and the metal hydrate (B), are heated, kneaded and subjected to a crosslinking treatment at a temperature equal to or higher than the melting temperatures of the resin components (a) to (f).

[Claim 18] A method for producing a flame-retardant resin composition, characterized in that in the flame-retardant resin composition according to any one of claims 1 to 14, as a first step, the (a) block copolymer formed from at least two polymer blocks A mainly made of a vinyl aromatic compound as its structural component and at least one polymer block B mainly made of a conjugated diene compound as its structural component, and/or a hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating the block copolymer, the (b) softening agent for nonaromatic rubber, the (c) ethylene/ α -olefin copolymer, the (d1) at least one of an ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-(meth)acrylic acid copolymer, or an ethylene-(meth)acrylate copolymer and/or the (d2) ethylene-propylene copolymer rubber, the (e) polypropylene resin, the (f) modified polyethylene resin modified by an unsaturated carboxylic acid or a derivative thereof, and the (p) acrylic rubber are heated and kneaded to obtain the thermoplastic resin component (A), and then as a second step, this resin component (A) and the (g) organic peroxide, the (h) (meth)acrylate and/or allyl crosslinking aid, and the metal hydrate (B), are heated, kneaded and subjected to a crosslinking treatment at a temperature equal to

or higher than the melting temperature of the thermoplastic resin component (A).

[0041] (p) Ingredient: Acrylic Rubber

Acrylic rubber is a rubber elastic body obtained by copolymerizing an alkyl acrylate, such as ethyl acrylate and butyl acrylate, as a monomer component, and a small amount of a monomer having various functional groups. Examples of monomers which can be appropriately copolymerized include methyl vinyl ketone, acrylic acid, acrylonitrile, butadiene and the like. Specifically, Nipol AR (trade name, manufactured by Zeon Corporation), JSR AR (manufactured by JSR Corporation) and the like can be used. It is especially preferred to use methyl acrylate as the monomer component. In such a case, a binary copolymer with ethylene, or a ternary copolymer in which an unsaturated hydrocarbon having a carboxyl group such as acrylic acid on a side chain as a monomer is further copolymerized with this binary copolymer or added as a third component to this binary copolymer may be especially preferably used. Specifically, in the case of a binary copolymer, Vamac D and Vamac DLS, and in the case of a ternary copolymer, Vamac G, Vamac HG, Vamac LS, and Vamac GLS (trade names, all manufactured by Du-Pont Mitsui Polychemicals Ltd.) can be used. By adding an acrylic rubber, the flame retardancy of the composition or a molded body of a wire or the like is substantially improved. Furthermore, by blending such an acrylic rubber, during peeling there is no stretching of the covering material in a tendril-like manner, and the peeling properties improve. In the

present invention, the acrylic rubber may be used in a proportion of 45 weight% or less, and preferably 3 to 45 weight%, of the resin component. This is because if the acrylic rubber content is more than 45 weight%, not only does workability and extrusion processability during compounding markedly deteriorate, but stretching also markedly deteriorates.

10 [0042] Furthermore, using as the acrylic rubber a ternary copolymer acrylic rubber of ethylene, an alkyl acrylate, and an unsaturated hydrocarbon having a carboxyl group on a side chain is preferred because flame retardancy improves. As the blended amount, preferably 3 weight% or more, more preferably 5 weight% or more, and even more preferably 10 weight% or more of the ternary acrylic rubber is added. Furthermore, this ternary acrylic rubber tends to increase the extrusion load, so that it is preferred to keep the blended amount to preferably 40 weight% or less, more preferably 35 weight% or less, and even more preferably 30 weight% or less. In addition, by combining with a binary acrylic rubber of ethylene and an alkyl acrylate, because a foam layer is produced in the interior during combustion, and a carbonized layer is formed on the surface due to, it is believed, the ternary acrylic rubber, flame retardancy is further improved. Moreover, as a result of using a ternary copolymer acrylic rubber of ethylene, an alkyl acrylate, and an unsaturated

20
25
30

hydrocarbon having a carboxyl group on a side chain, the acrylic rubber is stronger and the dynamic strength is improved.

5 [0053] Although the details of the reaction mechanism during the heating and kneading of the resin composition of the present invention are still not clear, the mechanism is thought to be as follows. Specifically, when the thermoplastic resin component
10 (A) in the present invention is heated and kneaded, the ingredient (a), the ingredient (c), the ingredient (d1) and/or the ingredient (d2), and the ingredient (p) are crosslinked via the ingredient (h) in the presence of the ingredient (g). On the other
15 hand, if the ingredient (e) is present, the melting viscosity of the resin composition can be suitably adjusted by suitably lowering the molecular weight through the action of the ingredient (g). The melting viscosity of the resin composition can also
20 be adjusted by the ingredient (b). As a result, the whole composition is formed as a crosslinked product having excellent extrudability. The crosslinking of the composition of the present invention is in some cases carried out in the presence of a small amount
25 of the ingredient (g), and the crosslinking can thus be referred to as "partial crosslinking", since the number of crosslinked points is less than that in usual crosslinking. The degree of crosslinking of this flame-retardant resin composition can be
30 represented, as a scale, by gel fraction and dynamic

elastic modulus of the thermoplastic resin component (A). The gel fraction can be represented by the ratio of the weight of solid residue to 1 g of sample, in which the solid residue is obtained by wrapping 1 g of a sample in a 100-mesh wire net, and then extracting in boiling xylene for ten hours using a Soxhlet extractor. The dynamic elastic modulus can be represented by the storage elastic modulus of melt viscoelasticity using a parallel plate. The degree of crosslinking in the present invention is preferably 30 to 45 weight%, and more preferably 40 to 45 weight%, in terms of gel fraction; and it is preferably 10^5 to 10^7 Pa in terms of storage elastic modulus. When the thermoplastic resin component (A) is filled with the metal hydrate, only when a specific amount of metal hydrate treated with a silane coupling agent is added simultaneously with the ingredient (g) and the ingredient (h), can a large amount of metal hydrate be added without impairing the extrusion processability during molding. As a result, a flame-retardant resin composition can be obtained that has heat resistance and mechanical properties with a high level of flame retardancy and flexibility, that can be re-extruded after use, and that can be recycled. Although the details of the mechanism of how a metal hydrate treated with a silane coupling agent acts is still not clear, the mechanism is thought to be as follows. Specifically, the silane coupling agent that has bonded to the metal hydrate surface as a result of the treatment

with the silane coupling agent acts such that one of the alkoxy groups is bonded to the metal hydrate, and the various reactive sites including the vinyl group and the epoxy group present at the other end are
5 bonded to an uncrosslinked moiety of the ingredient (a) vinyl aromatic thermoplastic elastomer, and the ingredient (c), the ingredient (d1), the ingredient (d2), and the ingredient (p). As a result, a large amount of metal hydrate can be added without
10 impairing extrusion moldability, the adhesion between the resin and the metal hydrate is made strong, and a flame-retardant resin composition that is good in mechanical strength and abrasion resistance and that is not easily scratched can be obtained.

15

[0060] The above additive or other resins may be introduced into the flame-retardant resin composition of the present invention in a range which does not
20 impair the purpose of the present invention. However, the above thermoplastic resin component (A) must at least be the major resin component. Here, "be the major resin component" means that the above thermoplastic resin component (A) accounts for
25 generally 70 weight% or more, preferably 85 weight% or more, and more preferably all of the resin component, of the resin component of the flame-retardant resin composition of the present invention. Here, in the thermoplastic resin component (A), the
30 ingredients (a), (b), (c), (d1) and/or (d2), (e), (f),

and (p) each have a used amount within the above-specified ranges, and the sum total of the ingredients (a) to (f) and (p) is 100 weight% of the thermoplastic resin component (A).

5

[0061] A method for producing the flame-retardant resin composition of the present invention will now be described. The ingredients (a) to (f), (p), the metal hydrate (B), the ingredient (g), and the
10 ingredient (h) are added, heated, and kneaded. The kneading temperature is preferably 160 to 240°C. The kneading conditions, such as a kneading temperature and the kneading time, can be appropriately set so that the resin ingredients (a) to (f) and (p) are
15 sufficiently melted to realize the necessary partial crosslinking by the action of the organic peroxide. As the kneading method, a method usually used for rubbers, plastics, and the like can be satisfactorily used. As the apparatus, for example, a single-screw
20 extruder, a double-screw extruder, a roll, a Banbury mixer, or various kneaders can be used. By carrying out this process, a flame-retardant resin composition in which the respective ingredients are uniformly dispersed can be obtained. Among the blended metal
25 hydrate, it is important that the metal hydrate treated with a silane coupling agent has been treated with a silane coupling agent in advance. By using a metal hydrate whose surface has been pre-treated, the metal hydrate can be added in an amount enough to
30 ensure flame retardancy, so that a flame-retardant

resin composition that is particularly good in mechanical strength and abrasion resistance and is not easily scratched can be obtained. As another method, the ingredients (a) to (f) and (p) are heated and kneaded in a first step to obtain the thermoplastic resin component (A). In a second step, the ingredients (g) and (h) and the metal hydrate (B) are added to the thermoplastic resin component (A) obtained in the first step, and the resultant mixture is heated and kneaded. At that time, the temperature is preferably 160 to 240°C. Also in this case, the kneading conditions, such as the kneading temperature and kneading time, can be appropriately set so that the thermoplastic resin component (A) melts, and enough of the contained organic peroxide is used to carry out the partial crosslinking. Accordingly, the ingredients (g) and (h) may be added and the heating and kneading may be carried out after the ingredients (a) to (f) and (p) have been heated and kneaded to form a micro dispersion. Here also, in the case of using a metal hydrate which has been surface-treated, it is necessary for the surface treatment to have been finished before the blending.

[0068] Examples 1 to 72 and Comparative Examples 1 to 24

Used were, as the ingredient (a), a hydrogenated styrene-ethylene-propylene-styrene copolymer (SEPS), as the ingredient (b), a paraffin oil, as the ingredient (c), an ethylene-1-octene copolymer having

a density of 0.87 g/cm³ (c-1), an ethylene-1-octene copolymer having a density of 0.915 g/cm³ (c-2), an ethylene-hexene copolymer having a density of 0.926 g/cm³ (c-3), an ethylene-hexene copolymer having a density of 0.913 g/cm³ (c-4), or an ethylene-hexene copolymer having a density of 0.898 g/cm³ (c-5) as shown in Tables 1 to 11, as the ingredient (d1), an ethylene-vinyl acetate copolymer having a vinyl acetate (VA) component content of 33 weight% (d-1), an ethylene-vinyl acetate copolymer having a VA component content of 41 weight% (d-2), an ethylene-vinyl acetate copolymer having a VA component content of 28 weight% (d-3), an ethylene-ethyl acrylate copolymer having an ethyl acrylate (EA) component content of 25 weight% (d-4), or an ethylene-vinyl acetate copolymer having a VA component content of 70 weight% (d-10) as shown in Tables 1 to 11, as the ingredient (d2), an ethylene-propylene copolymer rubber (EPM) having an ethylene component content of 73 weight% (d-5), an ethylene-propylene copolymer rubber (EPM) having an ethylene component content of 52 weight% (d-6), or an ethylene-propylene terpolymer (EPDM) having an ethylene component content of 66 weight% (d-7) as shown in Tables 1 to 11, as the ingredient (e), a block polypropylene (e-1), a random polypropylene (e-2), a homopolypropylene (e-3), or an atactic polypropylene (e-4) as shown in Tables 1 to 11, as the ingredient (f), a maleic acid modified polyethylene, as the ingredient (p), an ethylene-methyl acrylate copolymer acrylic rubber (p-

1) or ternary acrylic rubber (p-2), as the ingredient (g), 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexane, as the ingredient (h), triethylene glycol dimethacrylate, and as the component (B), magnesium hydroxide which
5 had been surface-treated with a vinyl silane (B-1), magnesium hydroxide which had been surface-treated with an aliphatic acid (B2), or untreated magnesium hydroxide (B-3) and a silane coupling agent. The respective ingredients were blended in the amounts
10 shown in Tables 1 to 11 to prepare compositions.

[0075] The following compounds were used as the respective compounds shown in Tables 1 to 16.

Thermoplastic resin component (A)

15 Ingredient (a): Hydrogenated block copolymer

Manufacturing company: Kuraray Co., Ltd.

Trade name: Septon 4077

Type: Styrene-ethylene-propylene-styrene copolymer

Styrene component content: 30 weight%

20 Isoprene component content: 70 weight%

Weight average molecular weight: 320,000

Molecular weight distribution: 1.23

Hydrogenated rate: 90% or more

Ingredient (b): Softener for nonaromatic rubber

25 Manufacturing company: Idemitsu Kosan Co., Ltd.

Trade name: Diana Process Oil PW-90

Type: A paraffinic oil

Weight average molecular weight: 540

Aromatic component content: 0.1% or less

Ingredient (c): Ethylene- α -olefin copolymers prepared
using single site catalyst

(c-1)

Manufacturing company: Dow Chemical Japan Ltd.

5 Trade name: Engage EG8100

Type: Ethylene-1-octene copolymer

Density: 0.870 g/cm³

(c-2)

Manufacturing company: Dow Chemical Ltd.

10 Trade name: Affinity FM1570

Type: Ethylene-1-octene copolymer

Density: 0.915 g/cm³

(c-3)

Manufacturing company: Ube Industries, Inc.

15 Trade name: Umerit 2525F

Type: Ethylene-hexene copolymer

Density: 0.926 g/cm³

(c-4)

Manufacturing company: Japan Polychem Corporation

20 Trade name: KF-271

Type: Ethylene-hexene copolymer

Density: 0.913 g/cm³

(c-5)

Manufacturing company: Japan Polychem Corporation

25 Trade name: KF-360

Type: Ethylene-hexene copolymer

Density: 0.898 g/cm³

[0095]

[Table 14]

Example		62	63
a	SEPS	15	15
b	Parafin Oil	5	5
c-1	Ethylene- α -olefin copolymer		
d-3	Ethylene-vinyl acetate copolymer (VA component of 28 weight%)	20	30
d-10	Levapren 700 HV		
d-5	EP07P	10	
e-1	Block polypropylene	20	20
p-1	Vamac DLS	5	5
p-2	Vamac GLS	15	15
f	Maleic acid modified LLDPE	10	10
g	Organic peroxide	0.2	0.2
h	Crosslinking aid	0.6	0.6
B-1	Kisuma 5LH	150	150
	Antioxidant	1	1
	Lubricant	2	2
Physical properties of sheet	Stretch (%)	200	180
	Tensile strength (MPa)	15	17
	Heat distortion 121°C	13	12
	Hardness	89	90
Properties of electric wire	Stretch (%)	230	200
	Tensile strength (MPa)	16	18
	Horizontal flame test	10/10	10/10
	Vertical flame test	0/10	0/10
	Abrasion resistance 1	○	○
	Whitening	○	○
	Heat distortion (%)	22	21
	Extrudability	○	○
	Heat wrapping (120°C, 1 day, self-diameter)	accepted	accepted

[0098] As is apparent from the results shown in Tables 1 to 16, the flame-retardant resin compositions obtained in Examples 1 to 72, and the sheets, electric wires, fiber optic cores, and fiber optic cords using the same, had the required stretch and tensile strength; they were good in the flame test, the abrasion resistance test, and the whitening test, and had a good heat distortion ratio, they had extrudability which would not be a problem in practical use, and they had excellent flexibility. In Examples 1 to 8, 10, 12, 13, 18 to 20, 22 to 25, and 55 to 61, the flame-retardant resin compositions passed the vertical flame test, and also had excellent flame resistance. In Example 17, molded plugs were obtained, in which there was little shrinkage of the material after the molding, and the appearance was good. Furthermore, it was confirmed that, when the power plug section was exposed to the flame of a burner used in the flame retardancy test stipulated in JIS C 3005 for 15 sec, and then the flame was withdrawn, immediately the burning died out. In contrast, in Comparative Examples 1 to 24, uniform kneading or extrusion was impossible, or there was a problem related to any of stretch, tensile strength, whitening, extrudability, flexibility, hardness, flame resistance, abrasion resistance, and heat distortion properties, and no electric wire good in all the properties was obtained. Further, the compound of Comparative Example 12, in which pretreatment with a silane coupling agent was not

carried out, and after the addition of magnesium hydroxide, a silane coupling agent and an organic peroxide were added, was not easily re-molded, there was also a lot of debris on the surface of the sheet, and extrusion was impossible. Furthermore, in Comparative Example 13, in which, after the completion of the partial crosslinking reaction, vinyl silane-treated magnesium hydroxide was added, the effects of an improvement in the mechanical properties of the electric wires were not obtained satisfactorily. It can thus be understood that the effects are not exhibited unless the metal hydrate is added before or at the same time as the partial crosslinking reaction.